

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-003954

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

H01R 4/64
H01R 11/11

(21)Application number : 08-151932

(71)Applicant : SUMITOMO WIRING SYST LTD

(22)Date of filing : 13.06.1996

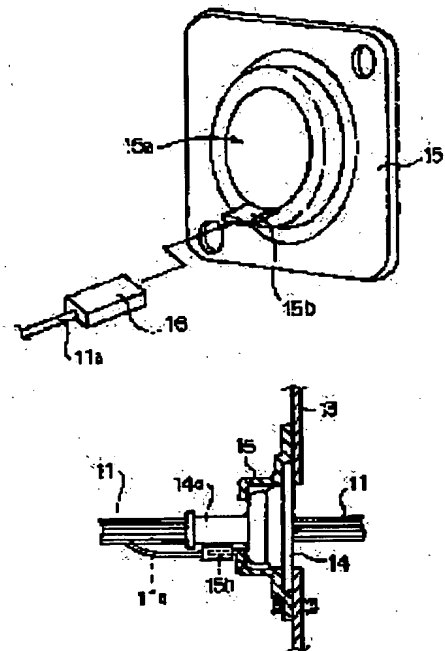
(72)Inventor : HAYASHI HISAKI

(54) CONNECTING STRUCTURE FOR EARTHING WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily connect an earthing wire to a body via a fitting member without securing a special connection position for connecting the earthing wire by forming a coupling section on the conductive fitting member, and connecting a connection section connectable to the coupling section to the earthing wire.

SOLUTION: A protruded piece 15b extended in parallel with the neck section 14a of a grommet 14 is formed at the edge section of the opening 15a of a fitting tool 15 concurrently with press molding. A connector 16 is connected to the tip of an earthing wire 11a extracted from a wire harness 11 held by the grommet 14, and the earthing wire 11a can be electrically connected to a body panel 13 via the fitting tool 15 when the protruded piece 15b of the fitting tool 15 fixing the grommet 14 to a body panel 13 is merely inserted into the connector 16. No special connection position is required to be secured on the body panel 13 unlike the case that a crimp terminal is connected to the earthing wire 11a.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3945

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	B A

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-175731	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月15日	(72) 発明者	明石 寛之 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性ゲル電解質及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 電池性能を劣化させることなく、電解液の引火の可能性を低減させ、電池の安全性を向上させる。

【解決手段】 非水溶媒とリチウム塩としてLiPF₆、又はLiN(CF₃SO₂)₂とを含有する非水電解液を、高分子樹脂でゲル化することにより得られる難燃性ゲル電解質は、それを熱重量分析した際にゲル電解質の重量が50%となる温度T(gel)と該非水溶媒を熱重量分析した際にその重量が50%となる温度T(sol)が以下の関係式(1)

【数1】 $T(sol) > T(gel)$ (1)

を満足する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒とリチウム塩として LiPF_6 、又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とを含有する非水電解液を、高分子樹脂でゲル化することにより得られるゲル電解質であって、それを熱重量分析した際にゲル電解質の重量が50%となる温度 $T(\text{gel})$ と該非水溶媒を熱重量分析した際にその重量が50%となる温度 $T(\text{sol})$ が以下の関係式(1)

$$[\text{数1}] \quad T(\text{sol}) > T(\text{gel}) \quad (1)$$

を満足することを特徴とする難燃性ゲル電解質。

【請求項2】 非水溶媒の沸点が 202°C より高く、且つ引火点が 100°C 以下である請求項1記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項3】 非水溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート又はそれらの混合物である請求項2記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項4】 高分子樹脂が、ポリアクリロニトリルである請求項1記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項5】 ポリアクリロニトリルの数平均分子量が $50000 \sim 500000$ である請求項4記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項6】 ポリアクリロニトリルの含有率が5～15モル%である請求項4又は5記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項7】 リチウム塩の含有率が3～9モル%である請求項1記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項8】 リチウム塩の含有率が4～8モル%である請求項7記載の難燃性ゲル電解質。

【請求項9】 正極と負極と電解質とを備えた電池において、電解質として、請求項1記載の難燃性ゲル電解質を使用することを特徴とする電池。

【請求項10】 正極がリチウムと遷移金属との複合酸化物であり、負極がリチウム金属、リチウム合金又はリチウムを吸蔵放出可能な炭素質材料である請求項9記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム一次又は二次電池などに用いられている非水電解液に代えて使用することのできる難燃性ゲル電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、非水電解液とから構成されるリチウム非水電解液二次電池は、鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系二次電池に比べ、高いエネルギー密度を有し、更に自己放電率も低いことから近年注目されている。

【0003】 このようなリチウム非水電解液二次電池の電池性能を更に向上させるためには、電極材料などの開発も重要であるが、両極間のイオン伝導を担う非水電解液も電池特性に大きく影響することが知られている。こ

のため、リチウム二次電池用の非水電解液に対しては、イオン伝導度が高く且つ高い電圧にも耐えうるという電気化学的安定性が要求されている。

【0004】 このような要求に応える非水電解液としては、環状又は鎖状エステル系の有機分子、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、プロピオン酸メチル、プロピオン酸ブチル等の非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の電解質塩を溶解させたものが挙げられ、これらは数 mS/cm 程度の高いイオン伝導度を達成することができる。

【0005】 ところで、このような非水電解液を使用する電池の場合、通常の使用態様で使用している限り安全性に問題はないが、誤って電池を火中に投じてしまった場合には、非水溶媒の引火点が比較的低いために、電池内からガス状の非水溶媒が漏洩することが懸念され、いったん漏洩した場合には引火する危険性がある。

【0006】 そこで、このような危険を未然に防止する目的で、プラスチック製品を難燃化するために使用されている汎用の難燃化剤、例えばリン酸エステル類、ハロゲン系化合物類を非水電解液に添加することが試みられており(特開平4-184870号公報等)、これらの難燃化剤による難燃効果が、その添加量に比例して増減していることが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般に難燃化剤として用いられているリン酸エステル類やハロゲン系化合物類は必ずしも電気化学的に安定な物質ではないため、電池電圧が3V以上となる電池の電解質に使用した場合には化学的な変成や分解が生じ易くなり、最終的に電池性能が劣化するという問題がある。この問題は、十分な難燃効果を達成するために前述の難燃化剤の添加量を増加させた場合に、特に顕著となる。

【0008】 本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、電池性能を劣化させることなく、電解液の引火の可能性を大きく低減させ、電池の安全性を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、(1) 特定のリチウム塩を電解質塩として含有する非水電解液を、ゲル化剤として電気化学的に安定な高分子樹脂によりゲル化することにより得られるゲル電解質の難燃性の程度と、それを熱重量分析した際に重量変化率が50%となる温度との間に密接な関係があること、また、(2) そのゲル電解質の電気化学的安定性はゲル化前の非水電解液と遜色ないこと、しかも(3) 25°C で 1mS/cm

10

20

30

40

50

以上の非常に高いイオン伝導度を示すこと、更に、

(4) このゲル電解質を使用して電池を構成した場合に電池の性能を劣化させないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、非水溶媒とリチウム塩として LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とを含有する非水電解液を、高分子樹脂でゲル化することにより得られるゲル電解質であって、それを熱重量分析した際にゲル電解質の重量が50%となる温度 $T(\text{gel})$ と該非水溶媒を熱重量分析した際にその重量が50%となる温度 $T(\text{sol})$ が以下の関係式(1)

【0011】

【数2】 $T(\text{sol}) > T(\text{gel})$ (1)

を満足することを特徴とする難燃性ゲル電解質を提供する。

【0012】また、本発明は、電解質と正極と負極とを備えた電池であって、電解質が前述の難燃性ゲル電解質であることを特徴とする電池を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の難燃性ゲル電解質は、非水溶媒とリチウム塩として LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とを含有する非水電解液を難燃性樹脂でゲル化したものである。ここで、本発明の難燃性ゲル電解質としては、熱重量分析(例えば、新実験化学講座、9-11、509頁)した際に得られる図1のような熱重量変化曲線において、ゲル電解質の重量が50%となる温度 $T(\text{gel})$ と非水溶媒を熱重量分析した際にその重量が50%となる温度 $T(\text{sol})$ とが前述の関係式(1)を満足するゲル電解質を使用する。このような特定のリチウム塩を含有し、且つ関係式(1)を満足するゲル電解質は優れた難燃性を示し、また、従来の難燃化剤を含有していないので、汎用の非水電解液と同等の電気化学的安定性を示し、しかも温度25℃で $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上の高いイオン伝導度を有する。従って、本発明の難燃性を使用した電池は、火中に投げられた場合でも、引火の危険性が大きく低減する。また、電解質が固定されているために漏液の危険も大きく低減させることができる。更に、正極と負極との間に介在するゲル電解質が保形性を有するために、両極間距離を一定に保持することができ、電池性能の安定化を図ることができる。

【0015】本発明においては、前述したように、電解質塩として特定のリチウム塩、即ち、 LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用する。これにより、ゲル電解質に良好な難燃性を付与することができる。ここで、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とは併用してもよく、また、一般にリチウム電池用の電解質塩として使用される他のリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等の一種以上と併用してもよい。

【0016】このようなリチウム塩のゲル電解質における濃度は、少な過ぎるとイオン伝導度が不十分となり、電極反応時に分極が増大することが懸念され、多過ぎるとゲル化剤が溶解しにくくなるので、好ましくは3~9モル%である。中でも、イオン伝導度の塩濃度依存性を考慮するとより好ましくは4~8モル%である。

【0017】本発明のゲル電解質において、リチウム塩を溶解する非水溶媒としては、従来よりリチウムイオン二次電池において用いられている非水溶媒を使用することができる。中でも電位窓がリチウム電位に対して-3.0~5.0Vの範囲にあるものを好ましく使用することができる。このような非水溶媒としては、高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネート(沸点240℃、蒸気圧0.03mmHg(25℃)、引火点132℃)、エチレンカーボネート(沸点243℃、蒸気圧0.02mmHg(36℃)、引火点160℃)、ブチレンカーボネート、ヒニレンカーボネート、アブチロラクトン(沸点202℃、蒸気圧10mmHg(79℃)、引火点98℃)等の環状カーボネート類や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン(沸点85℃、蒸気圧48mmHg(20℃)、引火点0℃)、テトラヒドロフラン(沸点65℃、蒸気圧176mmHg(25℃)、引火点-17℃)、ジメチルカーボネート(沸点90℃、引火点18℃)、メチルエチルカーボネート(沸点108℃、引火点21℃)、ジエチルカーボネート(沸点127℃、引火点31℃)、ジプロピルカーボネート(沸点167℃、引火点55℃)等を挙げることができる。その他にも、スルホラン(沸点287℃、蒸気圧5mmHg(118℃))、1,2-ジエトキシエタン(沸点121℃、引火点20℃)、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル(沸点77℃、引火点-3℃)、酪酸メチル、アセトニトリル(引火点5℃)などを使用することができる。これらの中でも、難燃性の観点から、沸点が202℃より高く、且つ引火点が100℃以下の非水溶媒を使用することが好ましい。この場合、その蒸気圧が10mmHg(25℃)未満であるとより好ましい。特に、ゲルの成膜性及びイオン伝導性の観点からプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)又はそれらの混合物を使用することが好ましい。

【0018】なお、本発明において、非水電解液をゲル化するための高分子樹脂としては、ゲル電解質に良好なイオン伝導性を実現でき、しかも特定のリチウム塩を含有する非水電解液をゲル化した際に難燃性を達成できる樹脂を使用する。このような樹脂としては、側鎖にニトリル基を有する高分子樹脂、例えば、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルと他のモノマーとの共重合体、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレンゴム、アクリロニトリルースチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリ

ロニトリルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂などを挙げることができる。中でも、非水電解液に対する相溶性が良好なポリアクリロニトリルを使用することが好ましい。ここで、ポリアクリロニトリルとしては、その数平均分子量が小さ過ぎると非水溶媒をゲル化させる能力が十分でなく、大き過ぎると非水溶媒に相溶しにくくなるので、好ましくは数平均分子量が50000~500000のものを使用する。

【0019】また、非水電解液をゲル化するための高分子樹脂の使用量は、非水溶媒の種類や高分子樹脂の種類、更には電解質塩の種類や濃度等によって異なるが、一般に少な過ぎると十分にゲル化できず、多過ぎると非水溶媒に相溶しにくくなるので、ゲル電解質中に1~30モル%となるよう使用することが好ましい。特に、高分子樹脂としてポリアクリロニトリルを使用する場合には、5~15モル%となるように使用することが好ましい。

【0020】なお、本発明の難燃性ゲル電解質は、上述した特定の成分から構成されるために、後述するように、特願昭63-233574号明細書や特開平4-31451号公報に言及されているような架橋操作を施すことなくゲル化させることができるという利点を有する。

【0021】本発明の難燃性ゲル電解質は、電解質塩を非水溶媒に加熱溶解させ、得られた溶液に高分子樹脂を添加して完全に溶解させ、その溶液を平らな基体上に展開させることなどにより速やかに冷却することにより製造することができる。

【0022】このようにして得られる本発明の難燃性ゲル電解質は、リチウムイオンを電極反応種とする一次電池又は二次電池の電解質として使用することができる。中でもリチウムイオン非水二次電池の電解質として好ましく利用することができる。

【0023】なお、このようなリチウムイオン非水二次電池は、電解質として本発明の難燃性ゲル電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン非水二次電池と同様の構成とすることができる。

【0024】例えば、正極活物質としては、式(1)

【0025】

【化1】 LiM_xO_x

(式中、Mは、一種以上の遷移金属、好ましくはMn、Co、Ni及びFeから選択される少なくとも一種の元素であり、xは $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲の数である。)で表されるリチウム複合酸化物を使用することが好ましい。具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ などを使用することができる。

【0026】ここで、リチウム複合酸化物は、リチウム化合物と遷移金属化合物、例えば、リチウムや遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物やハロゲン化合物を原料として製造することができる。例えば、所

望の組成に応じてリチウム塩原料及び遷移金属塩原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後に酸素存在雰囲気下600℃~1000℃の温度範囲で加熱焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されるものでなく、粉体状の塩類をそのまま乾式の状態で混合してもよく、あるいは粉体状の塩類を水に溶解して水溶液の状態で混合してもよい。

【0027】なお、このような正極活物質から正極を作成する場合、正極活物質の粉末と必要に応じてカーボンブラックやグラファイトなどの導電材料と、更にポリフッ化ビニリデン(PVdF)などのバインダー樹脂とを均一に混合して正極合剤組成物を調製し、それを圧縮成形することによりコイン型セル用のベレット形状の正極を作製することができる。あるいは、正極活物質の粉末と導電材料とバインダー樹脂とに加えて、更にホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加してペースト状の正極合剤組成物を調製し、それを正極集電体に塗布し乾燥することにより、巻き回し型セル用の正極を作製することができる。

【0028】また、負極活物質としては、リチウム金属、リチウムアルミニウム合金などのリチウム合金、リチウムを吸蔵放出可能な材料、例えば熱分解炭素類、コークス類(例えば、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマー等を使用することができる。

【0029】なお、これらの負極且つ物質から負極を作製する際、金属リチウムやリチウム合金を使用する場合には、板状の金属リチウム又は合金を所定の形状(例えばベレット形状)に機械的に打ち抜くことにより負極を作製することができる。また、炭素質材料を使用する場合には、正極を作製する場合と同様に、炭素質材料の粉末とポリフッ化ビニリデン(PVdF)などのバインダー樹脂とを均一に混合して負極合剤を調製し、それを圧縮成形することによりコイン型セル用のベレット形状の負極を作製することができる。あるいは、炭素質材料の粉末とバインダー樹脂とに加えて、更にホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加してペースト状の負極合剤を調製し、それを負極集電体に塗布し乾燥することにより、巻き回し型セル用の負極を作製することができる。

【0030】なお、非水二次電池の他の構成、例えばセパレータ、電池缶等については、従来のリチウムイオン非水二次電池と同様とすることができる。また、電池形状についても特に限定はなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの種々の形状とすることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0032】実施例1～3及び比較例1～2

表1～表5に示した組成割合で、非水溶媒であるエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）又はγ-ブチロラクトン（GBL）に、リチウム塩としてLiPF₆又はLiN(CF₃SO₂)₂を溶解させた非水電解液を、数平均分子量150000のポリアクリロニトリル（PAN）を使用して、以下に説明するようにゲル化させ、ゲル電解質を作製した。なお、表中のポリアクリロニトリルの「モル%」の数値は、繰り返し分子構造の分子量に従って算出したものである。

【0033】まず、露点が-50℃以下の乾燥雰囲気ガラス容器中で、リチウム塩を非水溶媒に攪拌しながら120℃まで加熱して溶解させた。得られた溶液にアクリロニトリル粉末を添加し、更に20分加熱攪拌し、透明な粘性液体を得た。

【0034】この液体を、素早くフラットシャーレ上とガラス試験管内（内径12mm、長さ150mm）とにそれぞれ注ぎ、一昼夜放冷することによりゲル電解質を作製した。

【0035】得られたゲル電解質とそれに使用した非水電解液の熱重量分析を以下に説明するように行った。更に、ゲル電解質についてイオン伝導度測定と難燃性試験とを以下に説明するように行った。

【0036】なお、得られたゲル電解質のうち、自己保形成を有し、イオン伝導度測定と難燃性試験とを実施できたものについては、表中のゲル性状の項目に「○」と記載した。逆に、自己保形成のないものについては、表中のゲル性状の項目に「×」と記載した。

【0037】熱重量分析

ゲル電解質並びに非水電解液を、熱重量測定装置（Rigaku Thermoflex 8240、理学電機社製）を使用し、昇温速度100K/分で室温から加熱しながら重量を測定した。そして加熱前のゲル電解質の重量が半分となったときの温度T(qe1)と、加熱前の非水電解液の重量が半分となった温度T(sol)とを測定した。その結果を表1～表5に示した。

【0038】なお、参考のために、図2に実施例1fのゲル電解質とそれに使用した非水電解液の熱重量変化曲線を示す。また、実施例1fのゲル電解質、それに使用した非水電解液及び比較例2b～2dのゲル電解質の熱重量変化曲線を図3に示す。

*

*【0039】イオン伝導度測定

フラットシャーレ上に展開したゲル電解質を直径1.0cmの円柱状に切り出し、これを2枚の白金円盤電極（直径1.0cm）に挟み込んだ後、それぞれ25℃（σ1）と-20℃（σ2）の温度下で複素インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。ここで、複素インピーダンス測定は、インピーダンスアナライザー（HP4192A）を使用し、印加電圧0.5V、掃引周波数域5～13MHzの条件で行った。得られた結果を表1～表5に示した（測定サンプル数3の平均）。

【0040】難燃性試験

ガラス試験管中からゲル電解質を取り出し、130mmの長さで切断した。この柱状のゲル電解質41を、図4に示すように、基台42上に支柱43で支持されたステンレス製金網（網目形状：5mm×5mm四角形）44上に静置し、その一端にボタンガスバーナー45から発する青炎46を水平方向に対し45度の角度で近づけ、ゲル電解質の端から6mmの深さに当たるようにした。この位置[0mm標線（X⁰）]を固定し、更に30秒間接炎させた後、燃焼端が当初の25mm標線（X¹）を通過した時点から75mm標線（X²）に達するまでの時間（t（秒））を測定し、直線燃焼速度[V（mm/min）]を式（2）

【0041】

【数3】

$$V(\text{mm/min}) = 60L/t \quad (2)$$

（式中、Lは燃焼距離（mm）である。）に従って算出した。その結果を表1～表5に示す（測定サンプル数3の平均）。この場合、燃焼速度が小さい程、良好な難燃性と評価できる。

【0042】なお、ゲル電解質の燃焼性が高く、接炎後30秒以内に燃焼部が25mm標線（X¹）を通過した場合には、直ちに接炎を中止して時間計測を開始した。また、75mm標線（X²）にまで燃焼端が達しないゲル電解質は、自己消化性を有すると見なし、消化部までの燃焼距離と時間よりその直線燃焼速度を見積もった。この燃焼速度には*の記号を付記した。更に、接炎後30秒たっても、25mm標線（X¹）に燃焼端が達しないゲル電解質は、著しい難燃性を有すると見なし、表1～表5中に「◎」と記載した。

【0043】

【表1】

	実施例1								
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i
(ゲル成分(mol%))									
PAN	5	5	5	11	11	10	16	16	16
EC	61	59	58	57	55	54	54	52	50
PC	31	30	28	29	28	27	27	26	25

10

【 0 0 4 4 】

* * 【表2】

【 0 0 4 5 】

※ ※【表3】

[illegible]

11											12
イオン伝導度											
$\sigma 1(\text{mS/cm})$	2	3	1	2	3	—	2	3	—		
$\sigma 2(\text{mS/cm})$	0.02	0.4	0.1	0.01	0.3	—	0.01	0.2	—		
燃焼速度											
V (mm/min)	50	24*	⊙	45	19*	—	31	22*	—		
	* * 【表4】										

【0046】

比較例 1									
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i
(ゲル成分(mol%))									
PAN	5	5	5	11	11	10	16	16	16
EC	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PC	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GBL	92	89	86	86	83	81	81	78	75
LiPF ₆	3	6	9	3	6	9	3	6	9
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(評価)									
ゲル性状	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱重量分析									
T (gel) (°C)	210	213	208	214	210	210	210	207	206
T (sol) (°C)	202	202	202	202	202	202	202	202	202
イオン伝導度									
$\sigma 1(\text{mS/cm})$	2	4	3	2	4	2	2	3	2
$\sigma 2(\text{mS/cm})$	0.02	0.3	0.1	0.01	0.2	0.1	0.01	0.2	0.1
燃焼速度									
V (mm/min)	120	81	60	118	78	53	121	76	55

【0047】

【表5】

比較例 2					
	2a	2b	2c	2d	2e
(ゲル成分(mol%))					
PAN	11	11	12	11	11
EC	—	52	52	52	59
PC	89	26	26	26	30
GBL	—	—	—	—	—
リチウム塩					
LiClO ₄	—	11	—	—	—
LiBF ₄	—	—	11	—	—
LiCF ₃ SO ₃	—	—	—	11	—
LiPF ₆	—	—	—	—	2
(評価)					
ゲル性状	○	○	○	○	×
熱重量分析					
T (gel) (°C)	247	264	255	262	—
T (sol) (°C)	240	235	235	235	235
イオン伝導度					
$\sigma 1(\text{mS/cm})$	—	2	4	3	—
$\sigma 2(\text{mS/cm})$	—	0.02	0.3	0.1	—
燃焼速度					
V (mm/min)	37	120	81	60	—

50 【0048】表1には、電解質塩としてLiPF₆を使

用した実施例1のゲル電解質の実験結果が示されている。この結果からわかるように、 LiPF_6 を3~9モル%含有するゲル電解質は、いずれも良好な難燃性を示した。このことから、ゲル電解質の電解質塩として LiPF_6 を使用することにより、ゲル電解質に難燃性を付与できることが示唆される。また、イオン伝導度に関しては、 25°C と -20°C とのいずれも温度においても、 LiPF_6 が4~8モル%の範囲でイオン伝導度が極大値を示した。従って、難燃性とイオン伝導度との両面から、ゲル電解質中の LiPF_6 のより好ましい含有量は4~8モル%である。なお、ポリアクリロニトリル(PAN)の含有量は、ゲル電解質に自己支持性を付与するために少なくともゲル電解質中に好ましくは5~16モル%である。

【0049】表2には、電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用した実施例2の実験結果が示されている。この結果からわかるように、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用したゲル電解質は、一般的に自己消火性が見られ、難燃性であった。この場合、良好な難燃性を示す $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の好ましい含有率は3~6モル%であった。また、 LiPF_6 を含有するゲル電解質の難燃性は、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有するゲル電解質の示す難燃性よりも優れていることがわかる。

【0050】表3には、電解質塩として LiPF_6 を使用し、しかも非水溶媒としてプロピレンカーボネート(PC)を単独で用いた実施例3のゲル電解質の実験結果が示されている。この結果から、 LiPF_6 の含有率が比較的低い領域では難燃性の程度が低いが、 LiPF_6 の含有率が4モル%付近では不燃性となった。この場合、9モル%ではゲル電解質の自己支持性が確保できないことが懸念されるので、 LiPF_6 の含有率は4モル%以上9モル%未満が好ましいことがわかる。

【0051】表4には、電解質塩として LiPF_6 を使用し、且つ非水溶媒としてγ-ブチロラクトン(GBL)を使用した比較例1のゲル電解質の実験結果が示されている。この結果から、ポリアクリロニトリル(PAN)及び LiPF_6 の含有率に関わりなく、ゲル電解質が高い燃焼性を有することが観察された。これは、γ-ブチロラクトン(GBL)が、沸点が 202°C であり引火点が 98°C であり、実施例1~3で使用了エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)に比べ、沸点が低く引火点も低いので、燃焼性が高くなったものと考えられる。このことから、ゲル電解質に使用する非水溶媒としては、沸点が 202°C を超え、且つ引火点が 100°C 以下である非水溶媒を使用することが好ましいことがわかる。

【0052】表5には、試験結果に対する電解質塩の種類(使用しない場合も含む)依存性を調べるための比較例2のゲル電解質の実験結果が示されている。この結果から、 LiClO_4 、 LiBF_4 又は LiCF_3SO_2 を電

解質塩として使用したゲル電解質は、 LiPF_6 や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用した実施例1や実施例2のゲル電解質とは異なり、難燃性の向上が見られないことがわかる。従って、ゲル電解質の難燃性を向上させるためには、電解質塩として、 LiPF_6 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用することがわかる。

【0053】実施例4

実施例1fのゲル電解質を使用し、以下に説明するようにリチウム一次電池を作製し、放電試験を行った。

【0054】まず、二酸化マンガン85重量部とグラファイト10重量部とポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、更にジメチルホルムアミド100重量部を加えて混練することにより正極合剤を調製した。

【0055】この合剤を、図5(a)のステンレスメッシュ集電体1の矩形部分1a($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)に塗布し、 120°C で乾燥させ、矩形部分1a上に正極板2($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)をロールプレス圧着させることにより正極3を作製した(図5(b))。

【0056】一方、正極を作製する際に用いたものと同様のステンレスメッシュ集電体を用意し、その矩形部分に厚さ100ミクロンのリチウム金属板4($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)を圧着させることにより負極5を作製した(図5(c))。

【0057】次に、表1に示す実施例1fのゲル成分を、 120°C で加熱攪拌することにより溶液とした。この溶液を、 $150\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン製不織布からなるセパレータ6(図5(d))の両面に塗布してゲル電解質層7を形成し(図5(e))、その両面を正極3と負極5とで挟み込み(図5(f))、それを3辺がヒートシールされた電池外装袋8(図5(g))の中に入れ、ヒートパルスシールすることにより図5(h)の平板状一次電池10を作製した。

【0058】なお、電池外装袋8は、(外側)ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム箔/ポリプロピレン(内側)の3層構造の熱融着ラミネートフィルム(大日本印刷社製)を使用した。

【0059】得られた平板状一次電池について、放電電流密度を $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ に設定し、閉回路電圧が1.8Vに達した時点で放電を終了させた。この電池の放電特性を図6に示す。図6から明らかなように、この一次電池の平均放電電圧は2.6~2.8Vであり、放電曲線の平坦性も良好であった。このことから、本発明の難燃性ゲル電解質はリチウム一次電池の材料として有用であることがわかる。

【0060】実施例5

正極を作製する際に、二酸化マンガンに代えてコバルト酸リチウムを用い、しかも電極面積($2\text{cm} \times 4\text{cm}$)を2倍とした以外は、実施例4と同様にして電池を作製した。これによりリチウムイオン非水電解液二次電池を

作製した。

【0061】得られた平板状の二次電池について、 $250\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で閉回路電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行った。4.2Vに達した時点で定電位充電に切り替え、更に全充電時間が30時間になるまで充電を続けた。放電は閉回路電圧が2.5Vに達するまで行った。そして以上の充放電サイクルを繰り返すことにより電池を評価した。その2サイクル目の充放電曲線を図7に示す。図7から明かなように、平均電圧は3.6V程度であり、充放電効率94%と優れた可逆性を示した。このことから、本発明の難燃性ゲル電解質は、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の材料として有用であることがわかる。

【0062】

【発明の効果】本発明のゲル電解質は、良好な難燃性と高いイオン伝導度を有するので、高エネルギー密度の電池や高出力の電池の電池特性を低下させずに電池の安全性を高めることができる。また、ゲル電解質は、非水電解液をゲルとして保持するので、漏液の発生を大きく抑制することができ、電池の信頼性を向上させることができる。更に、ゲル電解質は、正極と負極との表面に接着しているため、極間距離を一定に保つことが容易とな *

* 従って、平板状一次又は二次電池に適したものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゲル電解質とそれに使用する非水電解液とを熱重量分析した際に得られる典型的な熱重量変化曲線図である。

【図2】実施例1fのゲル電解質とそれに使用した非水電解液の熱重量変化曲線図である。

【図3】実施例1fのゲル電解質、それに使用した非水電解液及び比較例2b～2dのゲル電解質の熱重量変化曲線図である。

【図4】ゲル電解質の難燃性を評価するための直線燃焼速度の測定方法の説明図である。

【図5】実施例4の電池の作製工程図である。

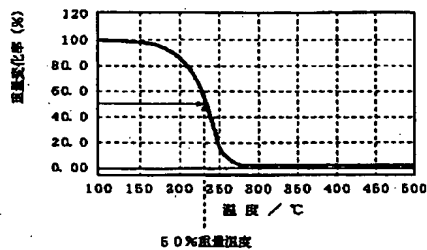
【図6】実施例4の電池の放電特性図である。

【図7】実施例5の電池の充放電特性図である。

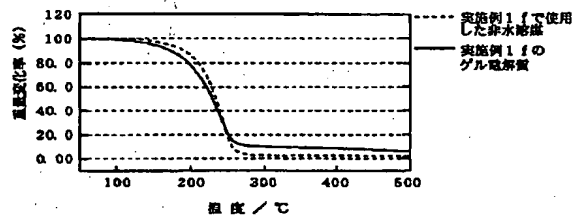
【符号の説明】

1…ステンレスメッシュ集電体 2…正極板 3…正極
4…リチウム金属板
5…負極 6…セパレータ 7…ゲル電解質層 8…
電池外装袋 10…平板状一次電池

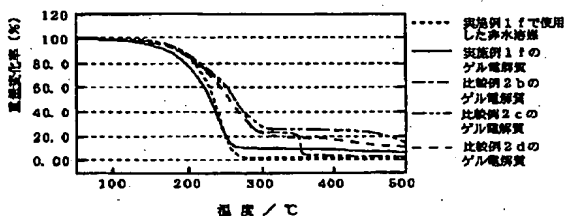
【図1】



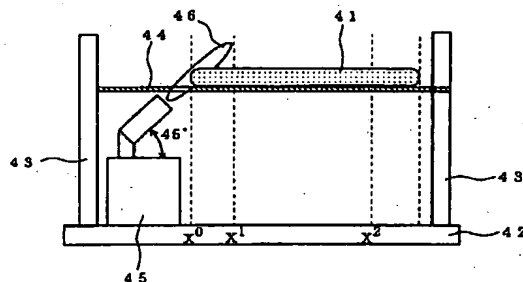
【図2】



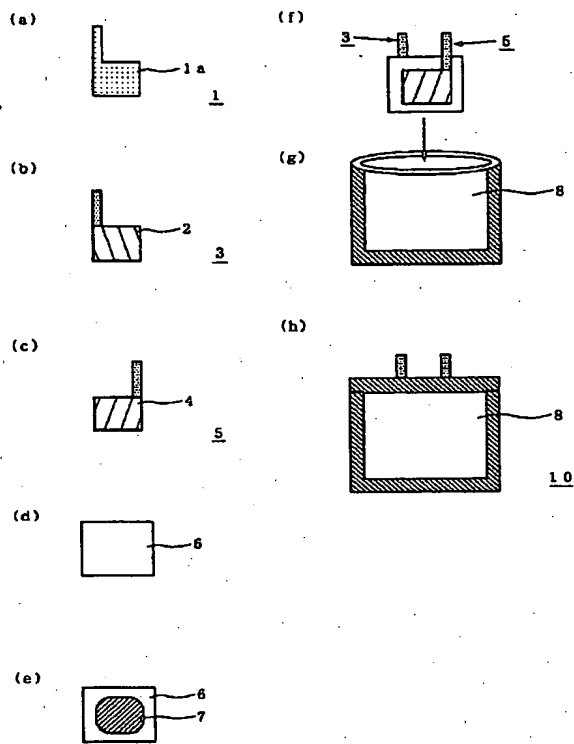
【図3】



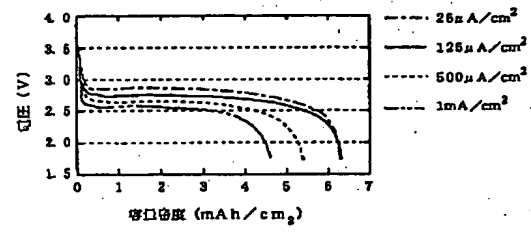
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

